

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

4-111

TRANSLATION

(19) **Federal Republic
of Germany**

(12) **Offenlegungsschrift¹**
(10) **DE 44 19 568 A1**

(51) Int. Cl.⁴:
C 08 F 20/02

**German
Patent Office**

(21) Reference: P 44 19 568.0
(22) Date filed: 3 June 1994
(43) Date laid open to
public inspection: 7 December 1995

(71) Applicant: Henkel KGaA
(72) Inventors: Jeromin, Lutz, et al.

(54) **Process for the Preparation of Low-molecular-weight Polyacrylic Acids with a
Narrow Molecular Weight Distribution in a Tubular Reactor**
*Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Polyacrylsäuren mit enger
Molekulargewichtsverteilung im Rohrreaktor*

Specification

Field of the Invention

The invention relates to a process for the continuous preparation of polyacrylates or polymethacrylates with a molecular weight of up to 9000 and a nonuniformity of less than 1.3, preferably of less than 1.0, by homo- or copolymerization of water-soluble acrylic compounds in a tubular reactor and the use of these products as pigment dispersants.

¹ Offenlegungsschrift = German Unexamined Patent Application

DE 44 19 568 A1

Page 2

Prior Art

The preparation of low-molecular-weight polyacrylic acids is known. Thus, DE-C2 24 67 164 discloses polyacrylic acids with a molecular weight of 300 to 3000 prepared by polymerization of acrylic acid in an aqueous solution of more than 30 wt. % in the presence of per compounds such as peroxydisulfate or hydrogen peroxide. The low molecular weights are obtained because of regulators such as thioglycolic acid, mercaptoethanol, and butyl mercaptan, or sulfur-free regulators such as isobutyl methyl ketone. Such low-molecular-weight polyacrylic acids have the disadvantage that they typically develop strong odors because of the regulators and during the end use of low-molecular-weight polyacrylic acids result in problems because of the usually S-containing terminal groups.

The preparation of relatively low-molecular-weight polyacrylic acids by selection of special reaction parameters in the absence of regulators is also known. Thus, DE-C2 29 47 622 discloses polyacrylic acids with a molecular weight of 3000 to 300,000 by continuous polymerization of acrylic acid in the presence of at least 5 wt. % of alkyl acrylates in a 20% to 50% aqueous solution. The amount of 2 to 30 wt. % of initiators is added, with respect to the monomers. The preferred starters are redox catalysts, which usually represent a mixture of a water-soluble persulfate and a water-soluble bisulfite. Hydroperoxides and azo compounds can also be used as starters, however. The reaction proceeds at a pressure of 2.5 to 24.5 bar and a temperature, measured in the reactor, of 80 to 205°C. The residence time is 1 to 24 min.

The process has the disadvantage that the molecular weight of up to 300,000 is too high for use as a dispersant, and that due to the adiabatic operation and the associated high temperature peaks, the coloration of the polyacrylates is too intense, so that they cannot be used in many fields of application, e.g., as dispersants for inorganic pigments.

The not yet published German patent application with the reference P 43 04 014.4 describes the use of a mixture of hydroperoxide and hydroxylammonium salt as a redox initiator system in the free-radical polymerization of water-soluble acrylic compounds in an aqueous system into polyacrylates with a relatively low molecular weight (up to 15,000). The polymers prepared as taught by this application are indeed suitable principally for use as dispersants for inorganic pigments, but the pigment pastes produced with them have a relatively high viscosity.

The use of low-molecular-weight polyacrylic acid as pigment dispersants is described, e.g., in EP-A2 129 329. Indicated as especially highly suitable here are polyacrylates, which have an

DE 44 19 568 A1

Page 3

average molecular weight (weight average) of up to 6000 and a polydispersity (M_w/M_n) below 1.5, which corresponds to a nonuniformity of ($M_w/M_n - 1$) of 0.5.

These products are prepared via a costly fractionation of prefabricated polymers, requiring the use of solvents, into high- and low-molecular-weight fractions.

The novel object was to make available a process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates, which permits the use of products, prepared by this process, as dispersants for inorganic pigments without requiring a costly fractionation.

Description of the Invention

The subject of the invention is a process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates with a number-average molecular weight of up to 9000 and a nonuniformity of less than 1.3, preferably less than 1.0, by continuous polymerization of water-soluble acrylic or methacrylic compounds in the form of aqueous solutions with a 5 to 60 wt. % monomer content, in a tubular reactor with steam injection at the reactor inlet, at temperatures of 80 to 210°C, in the absence of molecular weight regulators, in the presence of hydroperoxides and hydroxylammonium salts as a starter. ^a

The to-be-polymerized monomers are water-soluble acrylic or methacrylic compounds, particularly acrylic acid and methacrylic acid, their water-soluble salts, particularly alkali salts and ammonium salts, and their water-soluble esters, acrylamide, and water-soluble acrylamides, such as 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt (AMPS), namely, alone as well as in a mixture.

Acrylic acid alone is polymerized preferably.

"Ammonium salts" are also understood to be salts with amines. Water-soluble is understood to mean that the monomers are soluble in the aqueous reaction system up to an extent of 5 wt. % under the reaction conditions.

The term "hydroperoxides" comprises compounds of the general formula $R-O-OH$, where R stands for hydrogen or an alkyl, cycloalkyl, or aralkyl group with 1 to 9 C atoms. Hydrogen peroxide is used preferentially.

The hydroperoxide should be present in a concentration of 0.1 to 5.0 wt. %, particularly 0.1 to 0.9 wt. %, with respect to the sum of the monomer solution and injected steam.

DE 44 19 568 A1

Page 4

"Hydroxylammonium salts" are understood to be salts of hydroxylamine with the general formula $(\text{NH}_2\text{OH})_n \cdot \text{H}_n\text{X}$, where H_nX stands for a monobasic or polyprotic acid and n represents the valence of 1 to 3. The preferred acid is sulfuric acid.

The hydroxylammonium salt should be present in a concentration of 0.1 to 3.0 wt. %, particularly 0.5 to 1.5 wt. %, with respect to the sum of the monomer solution and injected steam.

The concentration of the monomers in water is generally 5 to 60 wt. %. The optimal concentration, however, depends largely on the construction of the continuously operating tubular reactor. The preferred monomer concentration is 25 to 50 wt. %.

A mixture of the aforementioned substances is polymerized continuously in a suitable reactor. The reactor set-up can be obtained from the schematic drawing (see Fig. 1). The monomer solution is combined by means of pumps 3 and 4 with the reducing agent from tank 1 and with the initiator solution from tank 2. The pipe for the monomer solution is warmed by heating to a maximum of 60°C. The static mixer 5 is also temperature controlled. The tubular reactor 6 can be designed as a jacketed tube.

The injection of steam, together with the metering in of the monomers, occurs at the inlet to the tubular reactor as taught by the invention. The steam injection is to assure an especially rapid mixing of the monomer solution with the oxidizing agent and rapid heating of the mixture to the temperature necessary for polymerization. ★

The injected steam generally has a vapor pressure of 10 to 50 bar, preferably 15 to 42 bar, which corresponds to a temperature of 180 to 260°C.]

The monomer solution is preheated to 60°C. The reaction temperature is in the range of 80 to 210°C. The pressure in the tubular reactor should be selected such that all components remain in the liquid phase. The pressure can be regulated by means of the needle valve (7). A reaction temperature of 120 to 200°C in the tubular reactor is preferred.

The residence time is generally 2 to 30 min, preferably 5 to 15 min, however.

Molecular-weight-regulating substances, which are typical for free-radical polymerization, thus compounds with a high chain-transfer constant, e.g., mercaptans, methyl halides, aldehydes, or acetals, should not be added.

Claimed, however, are not only the direct reaction products according to the novel process but also the neutralization products obtainable therefrom with inorganic and organic

DE 44 19 568 A1

Page 5

bases. Inorganic bases are, for example, the hydroxides of alkali salts; organic bases are, for example, ammonia and amines.

The neutralization is performed in particular with alkali hydroxide, as a rule with concentrated NaOH at 20 to 25°C, in a nitrogen atmosphere and results in a pH of 7 to 9, particularly 7.5 to 8.0.

According to the novel process, polymers with a number-average molecular weight of up to 9000 are obtained. The molecular weight is determined by GPC; polyethylene oxide was used as the calibration standard.

The conditions were:

0.15 molar NaCl solution, adjusted to pH = 10.0 with NaOH; flow rate 1.0 mL/min; columns: Ultra-Hydra-Gel 1 × 1000 Angstroms, 1 × 500 Angstroms, 2 × 250 Angstroms, 2 × 120 Angstroms; refraction index detector.

The viscosity (according to Brookfield) of a 35% solution in water is 50 to 200 mPa · s at 25°C.

The polymers are remarkable for a molecular weight distribution that can be significantly influenced by the hydroxylammonium salt concentration.

In addition, the polymers obtained by the novel process are largely colorless. The color values after neutralization are 5 to 300, preferably 50 to 150, measured according to APHA.

Another advantage of the novel polymers is that they are largely free of peroxides, so that secondary reactions need not be expected. The peroxide number is much lower than 10. The peroxide number is determined according to Sully.

Finally, the low content of residual monomers in the novel polymers is also of great importance. The residual monomer content constitutes a maximum of 5%, preferably a maximum of 3%, and particularly less than 1%.

All characterization data refer to polymers after neutralization, if not otherwise indicated.

The neutralization products of the polyacrylates or polymethacrylates prepared by the novel process can be used as dispersants for inorganic pigments.

In a special embodiment of the invention, the inorganic pigments are dispersed in aqueous media, e.g., printing inks and water-based paints. The products can also be used for the preparation of concentrated aqueous pigment pastes.

DE 44 19 568 A1

Page 6

Examples of inorganic pigments are talc, barite, so-called china clay, e.g., kaolin, iron oxide in its various modifications, and chromium oxide. Titanium dioxide in its various modifications such as rutile and anatase, and calcium carbonate, e.g., in precipitated form, are used preferably.

A typical pigment formulation can contain, in each case with respect to the formulation: Pigments in amounts of 10 to 90 wt. %, preferably 50 to 80 wt. %, dispersants in amounts of 0.05 to 1 wt. %, preferably 0.1 to 0.5 wt. %, and the rest water.

The use of as little dispersant as possible is generally preferred.

The formulation is prepared in general so that the pigments are combined with a portion of the water and dispersant in a suitable unit, e.g., a dissolver, and then the rest of the water is added with vigorous stirring. Stirring is continued until the desired degree of dispersion is reached, as a rule between 1 and 15 min.

Pigment formulations, prepared in this manner, can be processed further immediately, e.g., in the preparation of a water-dilutable lacquer by addition of a binder, or they can also be used as an intermediate product, e.g., as pigment pastes, in the paint, paper, or leather industry.

Examples

All percentages given are understood to be percentages by weight if not otherwise indicated.

Design I and Operation of the Reactor

Acrylic acid, the reducing agent, and a suitable amount of water were charged into tank 1. The monomer/water/reducing agent mixture was forced into the static mixer through a piston diaphragm pump 3. The water/initiator mixture was also forced through a second diaphragm pump 4 into the static mixer and combined with the monomer solution. The monomer charge and the tube pipes to the static mixer are preheated with water to 60°C. The monomer charge, initiator charge, and sample charges were rinsed with nitrogen during the entire test duration. The tubular reactor consists of 6 tubes, connected in series, each 2 m long, with an inside diameter of 23.7 mm and a volume of 5.4 L. The reactor tubes are fabricated as jacketed tubes. The heating of 3 tubes, connected in series in each case, occurs by means of heat transfer oil with electric heating. A jacket temperature of 140°C was established. The pressure was regulated with a

DE 44 19 568 A1

Page 7

temperature-resistant needle valve 7; usually a pressure of 10 bar was set. The pressure was measured at the reactor inlet. Steam with a vapor pressure of 32 bar and a temperature of 235°C was injected downstream of the static mixer at the inlet to the tubular reactor via an additional pipe.

The obtained samples were analyzed in both acidic and neutralized form with regard to their viscosity (according to Brookfield) at 25°C and color (according to APHA).

The solids content was determined in a vacuum drying oven at 50°C and 1 mbar. The molecular weight was determined by GPC (PEG/PEO as standard).

The samples were then neutralized with 35% sodium hydroxide solution under nitrogen at 25°C, namely, to a pH of 7.5 to 8.0. The viscosity and color of the neutralized products were determined.

Example 1 is run with steam injection as taught by the invention; a test without steam injection is run for comparison according to P 43 04 014.4.

The reaction parameters are shown in Table 1.

Table 1.
Reaction Parameters

Parameter	Comparison	Example 1
Monomer solution		
cAcrylic acid	41.4%	65.5%
cHAS Hydroxylammonium Sulfate	1.06%	1.68%
Initiator solution	57.5%	32.8%
cH ₂ O ₂	2.26%	2.26%
Jacket temperature	140°C	140°C
Residence time	10 min	10 min
Dosage amount		
Monomer solution	27.0 kg/h	17.0 kg/h
Initiator solution	5.4 kg/h	5.4 kg/h
Steam (32 bar)	—	10.0 kg/h
Starter amount, with respect to acrylic acid + H ₂ O		
H ₂ O ₂	0.75%	0.75%
HAS	0.9%	0.9%

HAS is hydroxylammonium sulfate.

Mixture Conc.

AA
HAS

34.5 %
0.9

34.4 %
0.9

~ but injected
steam is at
235°C /
32 bar = 470 /
flashes upon
mixing.

DE 44 19 568 A1

Page 8

The properties of the NaOH-neutralized products are given in the following tables:

Table 2.
Properties of Polymers

Property	Comparison	Example 1
Color according to APHA	81	31
Viscosity	250 mPa • s	60 mPa • s
Solids, in acidic form	34 wt. %	37.5 wt. %
M_n	9,200	6,300
Molecular weight	26,600	10,700
Nonuniformity	1.90	0.69
M_w/M_n	2.9	1.69

The application properties as dispersants were tested with the following formulation:

63.0 parts of calcium carbonate, Durcal® 5

7.0 parts of TiO_2 , Kronos® 2056

0.1 parts of ammonia solution, conc.

29.9 parts of water, deionized

100.0 parts of pigment formulation

For each 100 parts of this pigment formulation, dispersant was added in 0.1-wt. % steps, referred as active substance to the pigment formulation in a beaker, mixed for 3 min with use of a dissolver, and then the viscosity was measured with the Brookfield viscometer, type LVT, spindle 2.

The lower the viscosity at a certain dispersant concentration, the better the dispersing action.

The aim is the lowest possible concentration of dispersant.

The results are shown in the following table.

DE 44 19 568 A1

Page 9

Table 3.
Effectiveness as Dispersant

Dispersant	Viscosity [mPa • s] after addition of		
	0.1 wt. %	0.2 wt. %	0.3 wt. %
Example 1	205	125	116
Comparison	570	160	125
Hydropalat® 3043	418	110	108

Claims

1. Process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates with a number-average molecular weight of up to 9000 and a nonuniformity of less than 1.3, preferably less than 1.0, by continuous polymerization of water-soluble acrylic or methacrylic compounds in the form of aqueous solutions with a 5 to 60 wt. % monomer content, in a tubular reactor with steam injection at the reactor inlet at temperatures of 80 to 210°C, in the absence of molecular weight-regulators in the presence of hydroperoxides and hydroxylammonium salts as a starter.

2. Process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates by continuous polymerization according to Claim 1, characterized in that the acids, preferably acrylic acid, are used as water-soluble acrylic or methacrylic compounds.

3. Process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates by continuous polymerization according to Claims 1 and 2, characterized in that steam is injected with a vapor pressure of 4 to 50 bar, preferably 15 to 42 bar.

4. Process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates by continuous polymerization according to Claims 1 to 3, characterized in that the temperature during polymerization is 120 to 200°C.

5. Process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates by continuous polymerization according to Claims 1 to 4, characterized in that the hydroperoxide is H_2O_2 and is present in a concentration of 0.1 to 5 wt. %, preferably 0.1 to 0.9 wt. %, with respect to the sum of the monomer solution and steam.

6. Process for the preparation of polyacrylates or polymethacrylates by continuous polymerization according to Claims 1 to 5, characterized in that the hydroxylamine salt is

DE 44 19 568 A1

Page 10

hydroxylammonium sulfate and is present in a concentration of 0.1 to 3 wt. %, preferably 0.5 to 1.5 wt. %, with respect to the sum of the monomer solution and steam.

7. Use of the neutralization products of the polyacrylates or polymethacrylates, prepared by the process according to Claims 1 to 6, as dispersants for inorganic pigments.

1 page(s) of figures is included.

DRAWINGS PAGE 1

Number:

DE 44 19 568 A1

Int. Cl. 6:

C 08 F 20/02

Date laid open to
public inspection:

7 December 1995

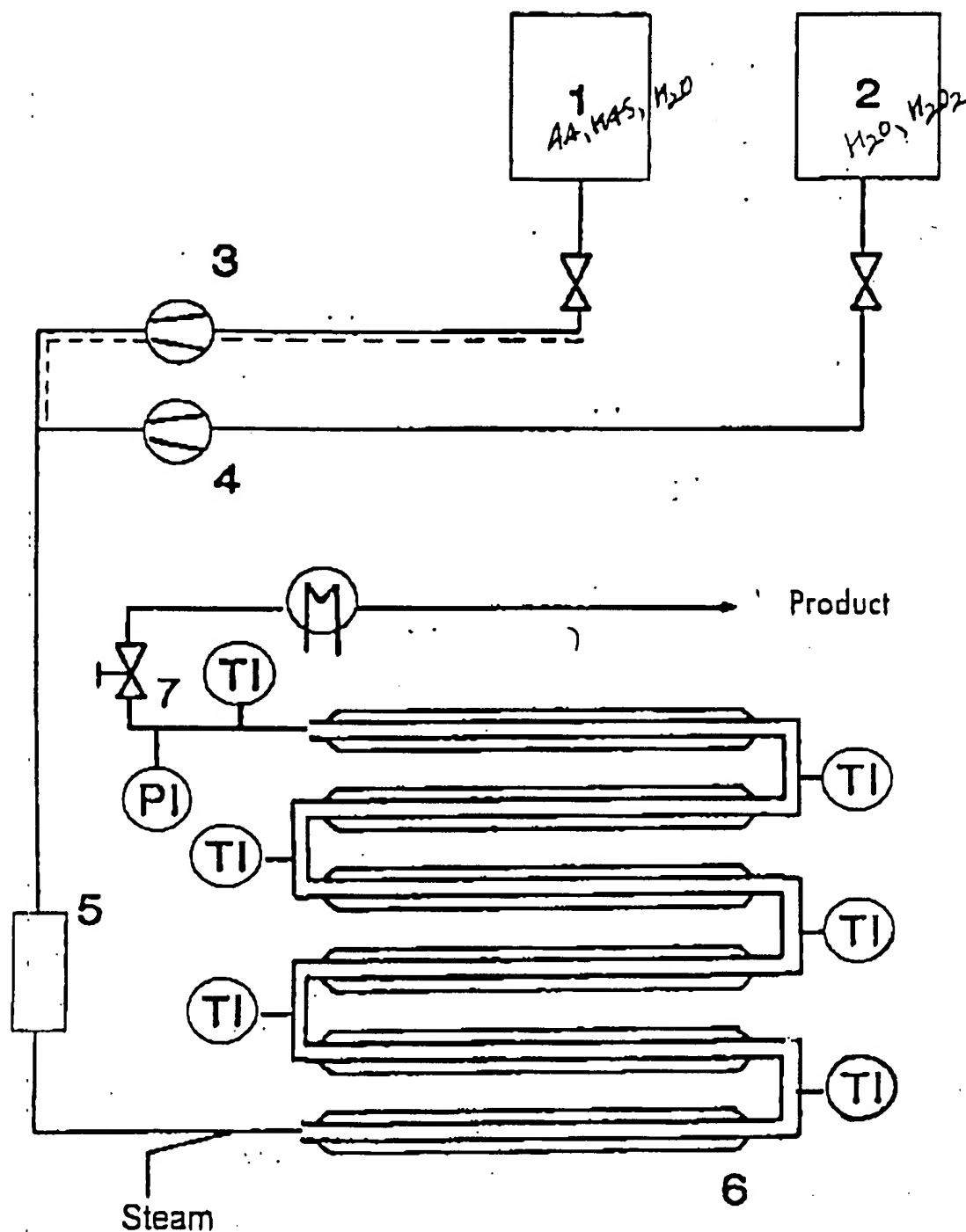


Fig. 1.

SDB 049/374

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 19 568 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 19 568.0
㉑ Anmeldetag: 3. 8. 94
㉒ Offenlegungstag: 7. 12. 95

⑥ Int. Cl.⁸:
C 08 F 20/02
C 08 F 20/06
B 01 F 17/52
C 09 D 17/00
// C 09 D 11/02, 5/02

DE 44 19 568 A 1

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Jeromin, Lutz, 40723 Hilden, DE; Ritter, Wolfgang,
Dr., 42781 Haan, DE; Schäfer, Martin, Dr., 47608
Geldern, DE; Reichert, Thomas, 40888 Meerbusch,
DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Polyacrylsäuren mit enger Molekulargewichtsverteilung im Rohrreaktor

⑤7 Durch Polymerisation wässriger Acrylsäure-Lösung in einem Rohrreaktor mit Dampfeinspeisung in Gegenwart von H_2O_2 und Hydroxylammoniumsulfat als Starter-System wird Polyacrylsäure mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt.
Die Polymeren können als Pigmentdispergatoren verwendet werden.

DE 44 19 568 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten mit einem Molekulargewicht bis zu 9000 und einer Uneinheitlichkeit von kleiner 1,3, bevorzugt von kleiner 1,0, durch Homo- oder Co-Polymerisation wasserlöslicher Acrylverbindungen im Rohrreaktor und die Verwendung dieser Produkte als Pigmentdispergiermittel.

Stand der Technik

Die Herstellung von niedermolekularen Polyacrylsäuren ist bekannt. So werden in der DE-C2 24 61 164 Polyacrylsäuren mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 3000 durch Polymerisation von Acrylsäure in einer wäßrigen Lösung von mehr als 30 Gew.-% in Gegenwart von Perverbindungen wie z. B. Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid beschrieben. Die niedrigen Molekulargewichte werden aufgrund von Reglersubstanzen wie Thioglykolsäure, Mercaptoethanol, Butylmercaptan oder auch durch schwefelfreie Reglersubstanzen wie Isobutylmethylketon erhalten. Derartige niedermolekulare Polyacrylsäuren haben den Nachteil, daß sie wegen der Reglersubstanzen üblicherweise starke Gerüche entwickeln und bei der Endanwendung der niedermolekularen Polyacrylsäuren zu Problemen aufgrund der meistens S-haltigen Endgruppen führen.

Es ist auch bekannt, relativ niedermolekulare Polyacrylsäuren durch Auswahl von speziellen Reaktionsparametern in Abwesenheit von Reglern herzustellen. So werden in der DE-C2 29 47 622 Polyacrylsäuren mit einem Molekulargewicht von 3000 bis 300 000 durch kontinuierliche Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart von mindestens 5 Gew.-% an Alkylacrylaten in einer 20 bis 50%igen wäßrigen Lösung beschrieben. Es werden 2 bis 30 Gew.-% an Initiatoren zugesetzt, bezogen auf die Monomeren. Die bevorzugten Starter sind Redoxkatalysatoren, die gewöhnlich ein Gemisch eines wasserlöslichen Persulfats und eines wasserlöslichen Bisulfits darstellen. Es können aber auch Hydroperoxide und Azo-Verbindungen als Starter verwendet werden. Die Reaktion verläuft unter einem Druck von 2,5 bis 24,5 bar und einer im Reaktor gemessenen Temperatur zwischen 80 und 205°C. Die Verweilzeit liegt bei 1 bis 24 min.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß das Molekulargewicht von bis zu 300 000 für eine Anwendung als Dispergiermittel zu hoch ist und daß aufgrund der adiabatischen Fahrweise und der damit verbundenen hohen Temperaturspitzen die Verfärbung der Polyacrylate zu intensiv ist, so daß sie für viele Anwendungsgebiete nicht brauchbar sind, z. B. als Dispergiermittel für anorganische Pigmente.

In der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 43 04 014.4 wird die Verwendung einer Mischung von Hydroperoxid und Hydroxylammoniumsalz als Redoxinitiatorsystem für die radikalische Polymerisation von wasserlöslichen Acrylverbindungen im wäßrigen System zu Polyacrylaten mit relativ niedrigem Molekulargewicht (bis 15 000) beschrieben. Die nach der Lehre dieser Anmeldung hergestellten Polymeren eignen sich zwar prinzipiell für den Einsatz als Dispergatoren für anorganische Pigmente, die mit ihnen erzeugten Pigment-Pasten weisen jedoch eine relativ hohe Viskosität auf.

Die Verwendung von niedermolekularer Polyacrylsäure als Pigmentdispergiermittel wird z. B. in der EP-A2 129 329 beschrieben. Als besonders gut geeignet werden hier Polyacrylate genannt, die ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von bis zu 6000 und einen Polymolekularitätsindex (M_w/M_n) unterhalb von 1,5, entsprechend einer Uneinheitlichkeit ($M_w/M_n - 1$) von 0,5, aufweisen.

Die Herstellung dieser Produkte erfolgt über eine aufwendige, den Einsatz von Lösungsmitteln erfordernde Fraktionierung von vorgefertigten Polymeren in eine Fraktion mit hohem und niedrigem Molekulargewicht.

Die erfindungsgemäße Aufgabe hat darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten zur Verfügung zu stellen, das den Einsatz der nach diesem Verfahren hergestellten Produkte als Pigmentdispergiermittel für anorganische Pigmente erlaubt, ohne eine aufwendige Fraktionierung zu erfordern.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht bis zu 9000 und einer Uneinheitlichkeit von kleiner als 1,3, bevorzugt kleiner 1,0, durch kontinuierliche Polymerisation von wasserlöslichen Acryl- oder Methacrylverbindungen, in Form wäßriger Lösungen mit 5 bis 60 Gew.-% Monomergehalt, in einem Rohrreaktor mit Dampfeinspeisung am Anfang des Reaktors, bei Temperaturen von 80 bis 210°C, in Abwesenheit von das Molekulargewicht regelnden Substanzen, in Gegenwart von Hydroperoxiden und Hydroxylammonium-Salzen als Starter.

Bei den zu polymerisierenden Monomeren handelt es sich um wasserlösliche Acryl- oder Methacrylverbindungen, insbesondere um Acrylsäure und Methacrylsäure, ihre wasserlöslichen Salze, insbesondere Alkalisalze und Ammoniumsalze, sowie deren wasserlösliche Ester, Acrylamid und wasserlösliche Acrylamide, wie z. B. 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfon säure-Na-Salz (AMPS) und zwar sowohl alleine als auch im Gemisch.

Vorzugsweise wird Acrylsäure alleine polymerisiert.

Unter "Ammoniumsalzen" sind auch die Salze mit Aminen zu verstehen. Unter wasserlöslich ist zu verstehen, daß die Monomeren bei den Reaktionsbedingungen in dem wäßrigen Reaktionssystem bis zu einem Ausmaß von 5 Gew.-% löslich sind.

Unter der Bezeichnung "Hydroperoxid" werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R-O-OH$ zusammengefaßt, wobei R Wasserstoff oder eine Alkyl-, Cyclo-Alkyl- oder Aralkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen

symbolisiert. Bevorzugt wird Wasserstoffperoxid verwendet.

Das Hydroperoxid sollte in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0, insbesondere von 0,1 bis 0,9 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf die Summe aus Monomerlösung und eingespeistem Dampf.

Unter "Hydroxylammoniumsalz" sind Salze des Hydroxylamins zu verstehen mit der allgemeinen Formel $(\text{NH}_2\text{OH})_n \cdot \text{H}_n\text{X}$, wobei H_nX eine ein- oder mehrwertige Säure symbolisiert und n die Wertigkeit von 1 bis 3 wiedergibt. Die bevorzugte Säure ist die Schwefelsäure.

Das Hydroxylammoniumsalz sollte in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0, insbesondere von 0,5 bis 1,5 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf die Summe aus Monomerlösung und eingespeistem Dampf.

Die Konzentration der Monomeren in Wasser beträgt im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%. Die optimale Konzentration hängt jedoch weitgehend von der Konstruktion des kontinuierlich arbeitenden Rohrreaktors ab. Die bevorzugte Monomerkonzentration beträgt 25 bis 50 Gew.-%.

Ein Gemisch der obengenannten Stoffe wird kontinuierlich in einem geeigneten Reaktor polymerisiert. Der Aufbau des Reaktors ist der Prinzipsskizze zu entnehmen (siehe Fig. 1). Die Monomerlösung wird zusammen mit dem Reduktionsmittel aus dem Behälter 1 und mit der Initiatorlösung aus dem Behälter 2 zusammengebracht, was mit den Pumpen 3 und 4 geschieht. Die Leitung für die Monomerlösung wird durch eine Heizung auf maximal 60°C erwärmt. Der Statikmischer 5 ist ebenfalls temperiert. Der Rohrreaktor 6 kann als Doppelmantelrohr ausgeführt werden.

Am Eingang des Rohrreaktors erfolgt erfindungsgemäß das Einspeisen von Dampf zusammen mit der Dosierung der Monomeren. Durch die Dampfeinspeisung soll eine besonders schnelle Vermischung der Monomerlösung mit dem Oxidationsmittel und ein rasches Aufheizen der Mischung auf die für eine Polymerisation notwendige Temperatur gewährleistet werden.

Der eingespeiste Dampf hat im allgemeinen einen Dampfdruck von 10 bis 50 bar, bevorzugt von 15 bis 42 bar, entsprechend einer Temperatur von 180 bis 260°C.

Die Monomerlösung wird auf bis zu 60°C vorgewärmt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 80 bis 210°C. Der Druck im Rohrreaktor sollte so gewählt werden, daß alle Komponenten in der flüssigen Phase bleiben. Die Regelung des Drucks kann über ein Nadelventil (7) erfolgen. Bevorzugt wird eine Reaktionstemperatur von 120 bis 200°C im Rohrreaktor.

Die Verweilzeit beträgt im allgemeinen 2 bis 30 Minuten, vorzugsweise jedoch 5 bis 15 min.

Für die radikalische Polymerisation übliche, das Molekulargewicht regelnde Substanzen, also Verbindungen mit einer hohen Übertragungskonstante, z. B. Mercaptane, Halogenmethane, Aldehyde oder Acetale sollen nicht hinzugefügt werden.

Beansprucht werden aber nicht nur die unmittelbaren Reaktionsprodukte gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, sondern auch die daraus herstellbaren Neutralisationsprodukte mit anorganischen oder organischen Basen. Anorganische Basen sind z. B. die Hydroxide der Alkalisalze; organische Basen sind z. B. Ammoniak und Amine.

Die Neutralisation wird insbesondere mit Alkalihydroxid — in der Regel mit konzentrierter NaOH bei 20 bis 25°C — in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen und führt zu einem pH-Wert von 7 bis 9, insbesondere von 7,5 bis 8,0.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerisate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 9000 erhalten. Das Molekulargewicht wird bestimmt durch GPC; als Eich-Standards wurde Polyethylenoxid verwendet.

Die Bedingungen waren:

0,15 molare NaCl-Lösung, auf pH = 10,0 mit NaOH eingestellt; Fließrate 1,0 ml/min;

Säulen: Ultra-Hydro-Gel 1 × 1000 Angström, 1 × 500 Angström, 2 × 250 Angström, 2 × 120 Angström;

Brechungsindex-Detektor.

Die Viskosität (nach Brookfield) einer 35%igen Lösung in Wasser beträgt bei 25°C 50 bis 200 mPa·s.

Die Polymerisate zeichnen sich durch eine Molekulargewichtsverteilung aus, welche durch die Hydroxylammoniumsalz-Konzentration signifikant beeinflusst werden kann.

Außerdem sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate weitgehend farblos. Die Farbwerte liegen nach der Neutralisation zwischen 5 bis 300, vorzugsweise zwischen 50 und 150, gemessen nach APHA.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polymerisate ist, daß sie weitgehend frei von Peroxiden sind, so daß Nachreaktionen nicht zu befürchten sind. Die Peroxidzahl ist sehr viel kleiner als 10. Die Peroxidzahl wird nach Sully bestimmt.

Schließlich ist auch noch der geringe Gehalt an Restmonomeren in den erfindungsgemäßen Polymerisaten von großer Bedeutung. Der Gehalt an Restmonomeren beträgt max. 5%, vorzugsweise max. 3% und insbesondere weniger als 1%.

Alle Angaben zur Charakterisierung beziehen sich auf die Polymerisate nach der Neutralisation, wenn nichts anderes gesagt wurde.

Die Neutralisationsprodukte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyacrylate oder Polymethacrylate können als Dispergiermittel für anorganische Pigmente verwendet werden.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die anorganischen Pigmente in wäßrigen Medien, z. B. Druckfarben und Wasserlacken, dispergiert. Auch zur Herstellung konzentrierter wäßriger Pigmentpasten sind die Produkte verwendbar.

Beispiele für anorganische Pigmente sind Talk, Schwerspat, der sogenannte "china clay", z. B. Kaolin, Eisenoxyd in seinen verschiedenen Modifikationen und Chromoxyd. Bevorzugt werden Titandioxid in seinen verschiedenen Modifikationen wie Rutil und Anatas und Calciumcarbonat, z. B. in gefällter Form verwendet.

Eine typische Pigmentzubereitung kann — jeweils bezogen auf Zubereitung — enthalten:

Pigmente in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%,
Dispergiermittel in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-%
und als Rest Wasser.

Es ist allgemein bevorzugt, so wenig Dispergiermittel wie möglich einzusetzen.

- 5 Die Herstellung der Zubereitung erfolgt im allgemeinen so, daß die Pigmente mit einem Teil des Wassers und dem Dispergiermittel in einem geeigneten Aggregat, z. B. einem Dissolver, vermischt werden und dann der Rest des Wassers unter starkem Rühren zugefügt wird. Das Rühren wird solange fortgesetzt — in der Regel zwischen 1 und 15 Minuten —, bis der gewünschte Dispergiergrad erreicht ist.

- 10 Die auf diese Weise hergestellten Pigmentzubereitungen können sofort weiterverarbeitet werden, z. B. bei der Herstellung eines wasserverdünnbaren Lacks durch Zugabe des Bindemittels oder aber auch als Zwischenprodukt verwendet werden, z. B. als Pigmentpaste in der Lack-, Papier- oder Lederindustrie.

Beispiele

- 15 Alle prozentualen Angaben verstehen sich, sofern nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent.

I Aufbau und Fahrweise des Reaktors

- 20 In dem Behälter 1 wurden Acrylsäure, das Reduktionsmittel und eine entsprechende Menge Wasser vorgelegt. Über eine Kolbenmembranpumpe 3 wurde die Monomer/Wasser/Reduktionsmittel-Mischung in den Statikmischer gefördert. Die Wasser/Initiator-Mischung wurde über eine zweite Membranpumpe 4 ebenfalls in den Statikmischer gefördert und mit der Monomer-Lösung gemischt. Die Monomer-Vorlage und die Rohrleitungen zum Statikmischer sind mit Wasser auf 60°C vorgeheizt. Sowohl die Monomervorlage als auch die Initiator-Vorlage und die Probenvorlagen wurden mit Stickstoff während der gesamten Versuchsdauer gespült. Der
25 Rohrreaktor besteht aus 6 hintereinandergeschalteten Rohren von jeweils 2 m Länge bei einem Innendurchmesser von 23,7 mm und einem Volumen von 5,4 l. Die Reaktorrohre sind als Doppelmantelrohre gefertigt. Die Beheizung von jeweils 3 hintereinandergeschalteten Rohren erfolgte über Wärmeträgeröl mit elektrischer Heizung. Es wurde eine Manteltemperatur von 140°C eingestellt. Der Druck wurde mit einem temperaturbeständigen Nadelventil 7 reguliert, in der Regel wurde ein Druck von 10 bar eingestellt. Der Druck wurde am
30 Eingang des Reaktors gemessen. Hinter dem Statikmischer, am Eingang des Rohrreaktors, wurde über eine zusätzliche Leitung Dampf mit einem Dampfdruck von 32 bar und einer Temperatur von 235°C eingespeist.

Die erhaltenen Proben wurden sowohl in der sauren als auch in neutralisierter Form hinsichtlich ihrer Viskosität (nach Brookfield) bei 25°C und der Farbe (nach APHA) analysiert.

- 35 Der Feststoffgehalt wurde bei 50°C und 1 mbar im Vakuumtrockenschrank bestimmt. Das Molekulargewicht wurde durch GPC (PEG/PEO als Standard) bestimmt.

Anschließend wurden die Proben mit 35%iger Natronlauge bei 25°C unter Stickstoff neutralisiert, und zwar bis zu einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0. Von den neutralisierten Produkten wurden die Viskosität und die Farbe bestimmt.

- 40 Beispiel 1 wird erfindungsgemäß mit Dampfeinspeisung durchgeführt, zum Vergleich wird ein Versuch ohne Dampfeinspeisung gemäß P 43 04 014.4 vorgenommen.

Die Reaktionsparameter werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Reaktionsparameter

Parameter	Vergleich	Bsp 1	5
Monomer-Lsg.			10
^c Acrylsäure	41,4 %	65,5 %	
^c HAS	1,06 %	1,68 %	15
Initiator-Lsg.			
^c H ₂ O ₂	2,26 %	2,26 %	
Manteltemperatur	140 °C	140 °C	20
Verweilzeit	10 min	10 min	
Dosiermenge			25
Monomer-Lsg.	27,0 kg/h	17,0 kg/h	
Initiator-Lsg.	5,4 kg/h	5,4 kg/h	30
Dampf (32 bar)	-	10,0 kg/h	
Starter-Menge, bezogen auf Acrylsäure + H ₂ O			35
H ₂ O ₂	0,75 %	0,75 %	40
HAS	0,9 %	0,9 %	

HAS ist Hydroxylammoniumsulfat

Die Eigenschaften der mit NaOH neutralisierten Produkte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 2

Eigenschaften der Polymerisate

Eigenschaft	Vergleich	Bsp 1
Farbe nach APHA	81	31
Viskosität	250 mPa·s	60 mPa·s
Feststoff, in saurer	34 Gew. %	37,5 Gew. %
Form		
M_n	9.200	6.300
M_w	26.600	10.700
Uneinheitlichkeit	1,90	0,69

Die anwendungstechnischen Eigenschaften als Dispergiermittel wurden in folgender Rezeptur geprüft:

63,0 Teile Calciumcarbonat, Durcal® 5
 7,0 Teile TiO₂, Kronos® 2056
 0,1 Teile Ammoniaklösung, konz.
 29,9 Teile Wasser, vollentsalzt
 100,0 Teile Pigmentzubereitung.

Zu jeweils 100 Teilen dieser Pigmentzubereitung wurde in einem Becher Dispergiermittel in 0,1 Gew.-%-Schritten — bezogen als Wirkstoff auf Pigmentzubereitung — zugefügt, 3 Minuten mit Hilfe eines Dissolvers vermischt und anschließend die Viskosität mit dem Brookfield-Viskosimeter, Typ LVT, Spindel 2, vermessen.

Je niedriger die Viskosität bei einer bestimmten Dispergiermittelkonzentration ist, desto besser ist die Dispergierwirkung.

Eine möglichst niedrige Konzentration des Dispergiermittels wird angestrebt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 3

Wirksamkeit als Dispergiermittel

Dispergiermittel	Viskosität [mPa·s] nach Zusatz von		
	0,1 Gew. %	0,2 Gew. %	0,3 Gew. %
Beispiel 1	205	125	116
Vergleich	570	160	125
Hydropalat(R) 3043	418	110	108

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht bis zu 9000 und einer Uneinheitlichkeit von kleiner als 1,3, bevorzugt kleiner 1,0, durch kontinuierliche Polymerisation von wasserlöslichen Acryl- oder Methacrylverbindungen in Form wäßriger Lösungen mit 5 bis 60 Gew.-% Monomergehalt in einem Rohrreaktor mit Dampfeinspeisung am Anfang des Reaktors bei Temperaturen von 80 bis 210°C in Abwesenheit von das Molekulargewicht regelnden Substanzen in Gegenwart von Hydroperoxiden und Hydroxylammonium-Salzen als Starter.

2. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten durch kontinuierliche Polymerisation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Acryl- oder Methacrylverbindungen

die Säuren, bevorzugt Acrylsäure, eingesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten durch kontinuierliche Polymerisation nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Dampf mit einem Dampfdruck von 4 bis 50 bar, bevorzugt 15 bis 42 bar eingespeist wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten durch kontinuierliche Polymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Polymerisation zwischen 120 und 200°C liegt.

5. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten durch kontinuierliche Polymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroperoxid H_2O_2 darstellt und es in einer Konzentration von 0,1 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 0,9 Gew.-% bezogen auf die Summe aus Monomerlösung und Dampf vorliegt.

6. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten durch kontinuierliche Polymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylaminsalz Hydroxylammoniumsulfat darstellt und in einer Konzentration von 0,1 bis 3, bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Summe aus Monomerlösung und Dampf vorliegt.

7. Verwendung der Neutralisationsprodukte der nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Polyacrylate oder Polymethacrylate als Dispergiermittel für anorganische Pigmente.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

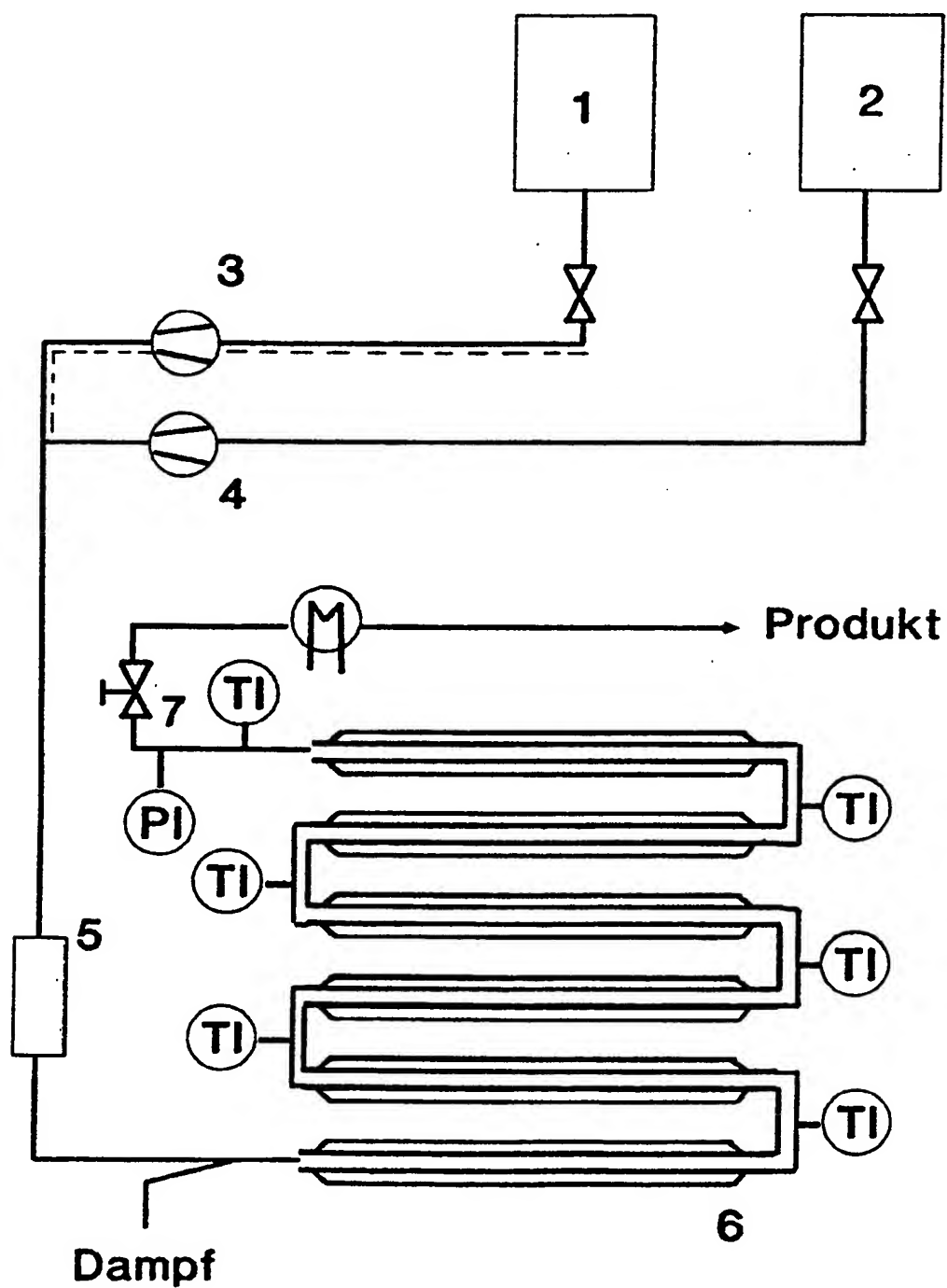


Fig. 1